

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-088372

(43)Date of publication of application : 04.04.1995

(51)Int.Cl.

B01J 23/58
B01D 53/86
B01D 53/94
B01J 33/00
B01J 37/02
B01J 37/02
// B01J 35/04
B01J 35/04

(21)Application number : 05-261736

(71)Applicant : MAZDA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 24.09.1993

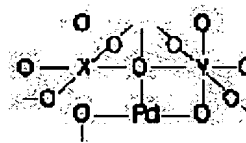
(72)Inventor : MURAKAMI HIROSHI
SUMITA HIROSUKE
WATANABE YASUTO
SHIMIZU TAEKO

(54) CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS OF ENGINE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To suppress the poisoning of Pd by S and to obtain a catalyst contg. Pd as a catalytic component and excellent in hydrocarbon removal activity at low temp.

CONSTITUTION: A catalyst layer is formed on a carrier with a wash coating liq. contg. Pd carried as multiple oxide with alkali metals or alkaline earth metals X, Y such as Ba on the base material of a coating layer such as Al₂O₃ or a wash coating liq. contg. Pd carried on metallosilicate of Ga, etc., and further carried on the base material of a coating layer. The poisoning of the Pd by S can be inhibited by adsorbing SO₂ on the multiple oxide or allowing the oxygen of the metallosilicate to exist around the Pd particles.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.03.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JP 7-88372

What is claimed is:

1. A catalyst for purifying an exhaust gas of an engine containing Pd as a catalytic component, wherein Pd is made to be a compounded oxide or deposited on a compounded oxide and then deposited on a coat layer mother material.

2. A production method of a catalyst for purifying an exhaust gas of an engine comprising steps of making Pd is made to be a compounded oxide or depositing Pd on a compounded oxide and then depositing the resulting Pd on a coat layer mother material by using a wash coat solution.

3. The production method of a catalyst for purifying an exhaust gas of an engine according to claim 2, wherein the wash coat solution contains Pd in form of a compounded oxide with at least one kind metal of alkali metals and alkaline earth metals and deposited on the coat layer mother material.

4. The production method of a catalyst for purifying an exhaust gas of an engine according to claim 2, wherein the wash coat solution contains Pd deposited on the coat layer mother material after deposition on a metallosilicate.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-88372

(43)公開日 平成7年(1995)4月4日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/58	Z A B A	8017-4G		
B 0 1 D 53/86	Z A B			
53/94				

B 0 1 D 53/ 36

Z A B

1 0 4 A

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-261736

(22)出願日 平成5年(1993)9月24日

(71)出願人 000003137

マツダ株式会社

広島県安芸郡府中町新地3番1号

(72)発明者 村上 浩

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

(72)発明者 住田 弘▲祐▼

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

(72)発明者 渡辺 康人

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

(74)代理人 弁理士 進藤 純一

最終頁に続く

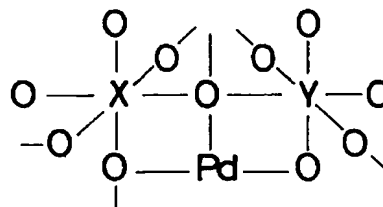
(54)【発明の名称】 エンジンの排気ガス浄化用触媒およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 PdのS被毒を抑制し、Pdを触媒成分とする低温HC活性に優れたエンジンの排気ガス浄化用触媒を提供する。

【構成】 PdをBa等のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属(X, Y)との複合酸化物としてAl₂O₃等のコート層母材に担持させたウオッシュコート液を使用し、あるいは、PdをGa等のメタロシリケートに担持させた上でコート層母材に担持させたウオッシュコート液を使用して担体上に触媒層を形成する。

【効果】 SO₂をアルカリ複合酸化物等に吸着させることにより、あるいはメタロシリケート等の複合酸化物の酸素をPd粒子の周りに存在させることによってPdのS被毒を抑制できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Pdを触媒成分とするエンジンの排気ガス浄化用触媒であって、Pdが複合酸化物とされ、もしくは複合酸化物に担持された上でコート層母材に担持されたことを特徴とするエンジンの排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 Pdを複合酸化物とし、もしくは複合酸化物に担持させた上で分散してコート層母材に担持させてなるウオッシュコート液を使用して触媒層を形成することを特徴とするエンジンの排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項3】 ウオッシュコート液は、Pdをアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の少なくとも1種との複合酸化物としてコート層母材に担持させたものである請求項2記載のエンジンの排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項4】 ウオッシュコート液は、Pdをメタロシリケートに担持させた上でコート層母材に担持させたものである請求項2記載のエンジンの排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はエンジンの排気ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車等のエンジンの排気ガス浄化用触媒としては、例えば、Pt（白金）、Rh（ロジウム）等の貴金属を触媒成分として担体に担持させたものが一般的である。

【0003】ところが、このようなPt等を用いた従来の触媒は低温時のHC（炭化水素）の浄化率が十分でない。そこで、低温時のHCの浄化性能を改善できる触媒成分としてPd（パラジウム）が注目され、このPdを触媒成分とする触媒の開発が行われている。特開昭62-57651号公報には、このPdを用いた触媒の一例が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】Pdは元来HCの酸化能力に優れたものであり、これを触媒として用いることにより低温時のHC浄化率の改善が可能であると考えられている。しかしながら、PdはS（イオウ）等の被毒成分に弱く、Pdが被毒を受けると排気ガス浄化性能が低下し、特に低温域でのHC活性が低下する。そのため、PdのS被毒を抑制することが不可欠な技術的課題となっている。

【0005】ところで、PdのS被毒の問題は、特に、ガソリン中のS量が多い場合に顕著である。Pdは、PdO（酸化パラジウム）がPdに、逆にPdがPdOになるといようなO₂（酸素）の行き渡りによって触媒反応を行うが、PdOがO₂を放出してPdとなったときにガソリン中のSが燃焼してできたSO₂（酸化イオ

ウ）等が多量に存在すると、空燃比が比較的リッチな状態ではPdがPdS（硫化パラジウム）になりやすく、このようにPdSとなることがS被毒の原因であることが今回判明した。

【0006】本発明は上記問題点を鑑みてなされたものであって、PdのSによる被毒を抑制し、Pdを触媒成分とする低温HC活性に優れたエンジンの排気ガス浄化用触媒を提供できるようにすることを目的とする。

【0007】

10 【課題を解決するための手段】本発明のエンジンの排気ガス浄化用触媒は、Pdを触媒成分とし、Pdが複合酸化物とされて、もしくは複合酸化物に担持された上でコート層母材に担持されたことを特徴とする。

【0008】また、本発明のエンジンの排気ガス浄化用触媒の製造方法は、Pdを複合酸化物とし、もしくは複合酸化物に担持させた上で分散してコート層母材に担持させてなるウオッシュコート液を使用して触媒層を形成することを特徴とする。このウオッシュコート液は、具体的には、例えばPdをアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の少なくとも1種との複合酸化物としてコート層母材に担持させたものであり、また、Pdをメタロシリケートに担持させた上でコート層母材に担持させたものである。

【0009】

【作用】Pdがアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の少なくとも1種との複合酸化物とされ、あるいはPdがメタロシリケート等の複合酸化物に担持された上で分散してコート層母材に担持されたウオッシュコート液を使用することにより、Pdが複合酸化物の形で、もしくは複合酸化物に担持された形でコート層母材に担持されてなる触媒が得られる。

【0010】このようにして製造された触媒においては、Pdがアルカリ複合酸化物等の形で担持された場合に酸化イオウ（SO₂等）は複合酸化物に吸着されてPd自体に吸着されにくくなり、また、Pdがメタロシリケート等の複合酸化物に担持された上でコート層母材に担持された場合には、該複合酸化物の細孔内等にPdが存在し、Pd粒子の表面近傍に複合酸化物の酸素が存在して、Pd表面へのSO₂等被毒物の吸着が抑制される。

【0011】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0012】実施例1. 図1は本発明の実施例1の触媒の模式構造図である。この実施例の触媒は、ハニカム状の担体1の表面に、第1触媒層として、PdをBa（バリウム）との複合酸化物の形でAl₂O₃に担持させてなるベースコート層2を形成し、その上に、第2触媒層として、CeO₂にPdを担持させたオーバーコート層3を形成したものである。

50 【0013】この触媒の製造方法はつぎのとおりであ

る。

【0014】(1) 第1触媒層

アルコキンド法等により製造された γ - Al_2O_3 の粉末480gに対して、ペーナイト(水和アルミナ)120gと水1リットルと HNO_3 (硝酸)10ccを加えて攪拌し、スラリーをつくる。そして、そのスラリーに、アルミナ水和物ゲルと $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ とジントロジアミンPd水溶液とを2:0~1:2の割合で調整したものを加える。そして、このスラリー(ウオッシュコート液)に担体1を浸漬し、引き上げてエアブローをかけ、250°Cで2時間乾燥させた後、600°Cで2時間焼成する。これで、担体1の表面にベースコート層(第1触媒層)2が形成される。このベースコート層2は、Pdの原子あるいは微結晶がBaOを含む複合酸化物構造内に存在する形で、 Al_2O_3 粒子間に担持されたものとなる。なお、上記複合酸化物は、PdとBaに加えて、あるいはBaの代わりに他のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属を含むものとすることもできる。

【0015】図2は上記複合酸化物の構造を示している。図2でXおよびYはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属である。Pdはこの図に示すように複合酸化物構造内に存在する形となる。そして、 SO_2 等は複合酸化物に吸着され、Pd自体へは吸着されにくくなってS被毒が抑制される。

【0016】(2) 第2触媒層

CeO_2 540gに対して水1リットルを加えて攪拌し、そのスラリーにジントロジアミンPd水溶液(任意のPd担持量となるよう調整したもの)を加え、攪拌し、乾燥させ、焼成した後、ボールミルで粉砕して、その粉末にペーナイト60gおよび HNO_3 10ccを加え、攪拌して所定粘度のスラリーとする。そして、このスラリー(ウオッシュコート液)に上記ベースコート層2を形成した担体1を浸漬し、引き上げて200°Cで2時間乾燥させ、次いで600°Cで2時間焼成する。これで、ベースコート層2の上にオーバーコート層(第2触媒層)3が形成される。

【0017】つぎに、この実施例1の触媒の排気ガス浄化性能のテスト結果を説明する。

【0018】図3はテスト方法を示すタイムチャートであって、横軸に時間を取り、縦軸に触媒入口温度をとっている。このテストは図に示すように①~④のモードで行った。

【0019】まず、モード①では、空燃比13.5の状態(PdOがPdになりやすい比較的リッチな状態)で、 SO_2 濃度を50ppmとし、30°C/minで触媒入口温度を500°Cまで上昇させた。そして、モード②では、空燃比13.5、 SO_2 濃度50ppm、触媒入口温度500°Cの安定状態を10分間続け、モード③で室温まで自然冷却させる。そして、モード④で、空燃比14.5の理論空燃比に近い状態にしてテストを開

始し、触媒入口温度の上昇とともに触媒の浄化性能がどう変化するかを見た。

【0020】図4は、上記方法にて製造した触媒の排気浄化性能のテスト結果であって、(a)は触媒入口温度に対するHC浄化率の変化、(b)は同CO浄化率の変化、(c)は同 NO_x 浄化率の変化を示している。また、図にはこの実施例の方法で製造した触媒のデータを丸印でプロットして示すとともに、比較例のデータを×印のプロットで示している。この比較例は、第1触媒層をBaOを添加しない通常ウオッシュコート液を用いて形成し、第2触媒層は上記と同じ方法にて形成したものである。

【0021】上記テスト結果からも判るように、この実施例の触媒は、第1触媒層のPdがBaとの複合酸化物構造内に存在することによって、Pdの SO_2 による被毒の影響が少なくなり、浄化率の高い状態が維持されている。

【0022】図5は上記触媒のHC浄化率のBaO添加量による変化(触媒入口温度250°C)を示している。HC浄化率はBaO添加量が20重量%以下の時に特に高い。

【0023】また、この実施例の触媒は、上記のように Al_2O_3 にPdを複合酸化物の形で担持させてなるベースコート層(第1触媒層)2の上に、 CeO_2 にPdを担持させてなるオーバーコート層3(第2触媒層)を設けたものであって、触媒層をこのように2相に分離したことで、つぎのような効果が生ずる。

【0024】(1) CeO_2 に担持されるPdを確保でき、PdOがPdと O_2 になる解離反応を CeO_2 の作用で抑制して高温側にシフトさせることができ、したがって、PdOがPdとなることによる低温側でのシンタリングや熔融を防止することができる。

【0025】そして、Pdが複合酸化物構造体内に存在することによって、Pdの耐熱性が向上し、シンタリング防止効果が一層高まる

(2) CeO_2 にPdを担持させた触媒層が Al_2O_3 にPdを担持させた触媒層の上にあり、 CeO_2 とPdとが Al_2O_3 とは分離されて共存することにより、PdがPdOになりPdOがPdになるというような酸素の行き渡しがスムーズとなり、触媒の低温活性が向上する。

【0026】なお、この実施例1ではベースコート層のみ上記のようにPdを複合酸化物として担持させるものを説明したが、オーバーコート層も同様にPdを複合酸化物としてコート層母材に担持させるものとする事ができる。

【0027】実施例2. つぎに、Pdを細孔構造を有するGa(ガリウム)、Ti(チタン)等のメタロシリケート(固体酸)に担持させた上で Al_2O_3 に担持させるようにした実施例2を説明する。

【0028】この実施例2の触媒は先の実施例1と同様

にハニカム状担体の表面に第1触媒層と第2触媒層を形成するものであって、この場合の触媒の製造方法はつぎのとおりである。

【0029】(1) 第1触媒層

GaとSiとの複合酸化物であるGaシリケート300gと水1リットルにジントロジアミンPd(任意のPd担持量となるよう調整したもの)を加えて、攪拌しながら乾燥させたものを200°Cで24時間乾固して粉末とし、その粉末を等量に分し、その二分したものの一方を γ - Al_2O_3 と混合する。そして、それにベーマイト120gと水1リットルとHNO₃(硝酸)10ccを加えて攪拌し、スラリーをつくり、そのスラリー(ウオッシュコート液)に担体を浸漬し、引き上げてエアブローをかけ、250°Cで2時間乾燥させた後、600°Cで2時間焼成する。これで、担体の表面にベースコート層(第1触媒層)が形成される。このベースコート層は、Gaシリケートの細孔内や一次粒子間にPd粒子が存在し、Pd表面近傍にGaシリケート構造内の酸素が存在するものとなる。そのため、Pdの表面活性点が酸化状態に維持され、PdがS被毒を受けるのが防止される。

【0030】(2) 第2触媒層

上記粉末を二分したものの他方をCeOと混合する。そして、それにやはりベーマイト120gと水1リットルとHNO₃(硝酸)10ccを加えて攪拌し、スラリーをつくり、そのスラリー(ウオッシュコート液)に上記第1触媒層を形成した担体を浸漬し、引き上げてエアブローをかけ、250°Cで2時間乾燥させた後、600°Cで2時間焼成する。これで、ベースコート層(第1触媒層)の上にオーバーコート層が形成される。このオーバーコート層も、やはりGaシリケートの細孔内や一次粒子間にPd粒子が存在し、Pd表面近傍にGaシリケート構造内の酸素が存在するものとなる。そのため、やはりPdの表面活性点が酸化状態に維持され、PdがS被毒を受けるのが防止される。

【0031】なお、上記第1触媒層及び第2触媒層において、メタロシリケートはGaシリケート以外に例えばTi(チタン)を使用したTiシリケートとしてもよい。

【0032】図6はメタロシリケートの構造を示している。Pdとシリケート中の酸素との間には図に点線で示すように静電引力が作用する。図のXおよびYはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属である。

【0033】つぎに、この実施例2の触媒の排気ガス浄

化性能のテスト結果を説明する。このテストは先の実施例1と同様の方法で行ったものであって、図7にそのテスト結果を示している。図7の(a)は触媒入口温度に対するHC浄化率の変化、(b)は同CO浄化率の変化、(c)は同NO_x浄化率の変化である。また、図にはこの実施例の方法で製造した触媒のデータを丸印でプロットして示すとともに、比較例のデータを×印のプロットで示している。この比較例は、メタロシリケートを用いずPdを Al_2O_3 に直接担持させた場合を示す。

【0034】この実施例2の触媒の場合、Pdがメタロシリケートの細孔内に存在するによって、PdのSO₂による被毒の影響が少なくなり、浄化率の高い状態が維持されている。

【0035】また、この実施例2の触媒においても、触媒層が2相に分離されていることによって先の実施例1の場合と同様シンタリングや溶融を防止することができ、また、触媒の低温活性を向上させることができる。

【0036】

【発明の効果】本発明は以上のように構成されているので、Pdをアルカリ金属等との複合酸化物としてSO₂を複合酸化物に吸着させることにより、あるいはメタロシリケート等の複合酸化物構造内にPdを担持させてPd粒子の周りに酸素を存在させることによって、PdのS被毒を抑制することができ、したがって、Pdを触媒成分とする低温HC活性に優れた触媒を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1の触媒の模式構造図

【図2】本発明の実施例1の触媒における複合酸化物の構造図

【図3】本発明の実施例1の触媒のテスト方法を説明するタイムチャート

【図4】本発明の実施例1の触媒のテスト結果を示すグラフ

【図5】本発明の実施例1の触媒のHC浄化率のBaO依存性のテスト結果を示すグラフ

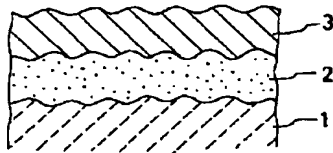
【図6】本発明の実施例2の触媒におけるメタロシリケートによるPd担持状態の説明図

【図7】本発明の実施例2の触媒のテスト結果を示すグラフ

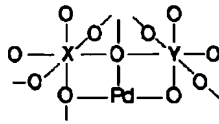
【符号の説明】

- 1 担体
- 2 ベースコート層(第1触媒層)
- 3 オーバーコート層(第2触媒層)

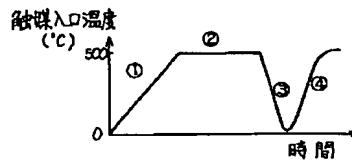
【図1】



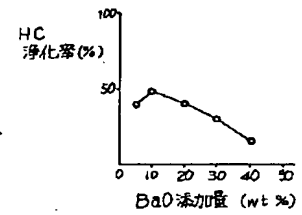
【図2】



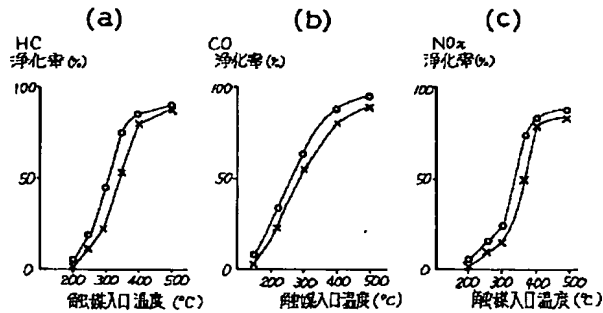
【図3】



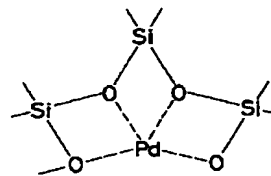
【図5】



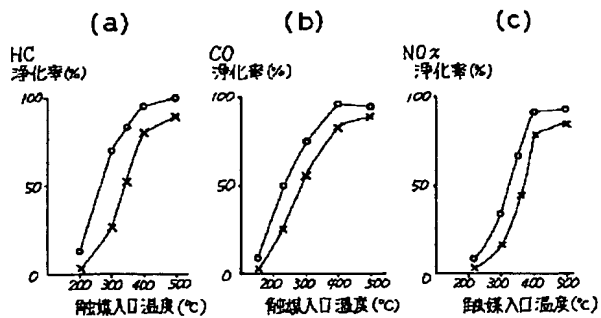
【図4】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

B 0 1 J 33/00
37/02

// B 0 1 J 35/04

識別記号

Z A B
3 0 1
Z A B
3 0 1

片内整理番号

B 8017-4G
8017-4G
8017-4G
8017-4G
8017-4G

F I

技術表示箇所

(72)発明者 清水 多恵子

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ
株式会社内